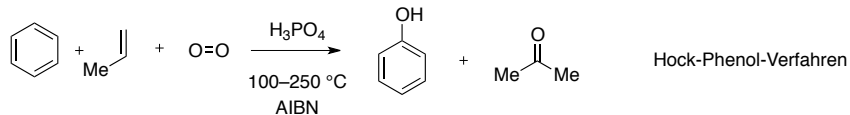


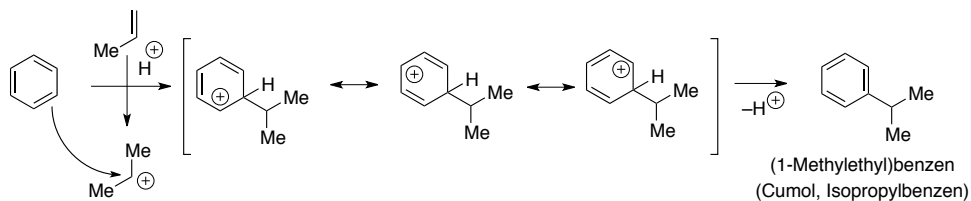
Vorlesung "Organische Chemie 1"

Übungsblatt 8

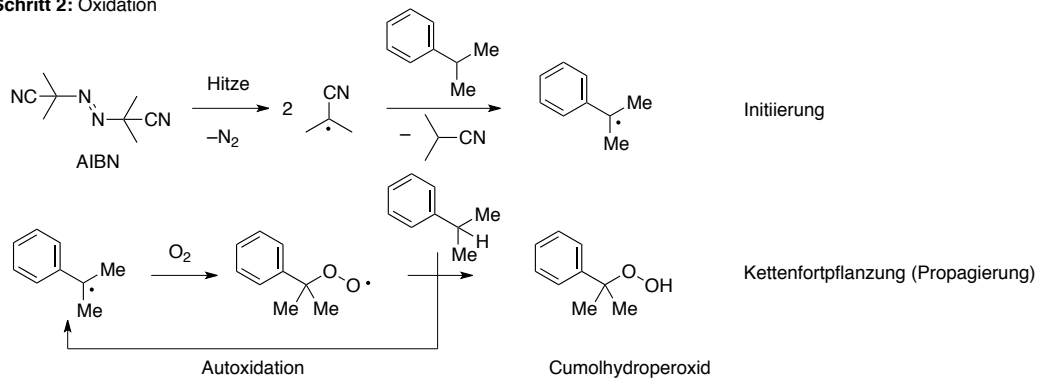
Ü1: Die Umsetzung von Benzen mit Propen zu Phenol und Aceton kann mit Hilfe von drei Teilreaktionen beschrieben werden. Im ersten Schritt wird Benzen mit Propen mittels Säurekatalyse (H_3PO_4) umgesetzt. Das gebildete Produkt reagiert mit AIBN in der Gegenwart von Sauerstoff. Dabei entsteht ein Produkt mit der Summenformel $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_2$. Dieses reagiert in der Gegenwart von Säure zu Phenol und Aceton. Beschreiben sie die ersten beiden Teilschritte im Detail und formulieren Sie die dabei entstehenden Zwischenprodukte.



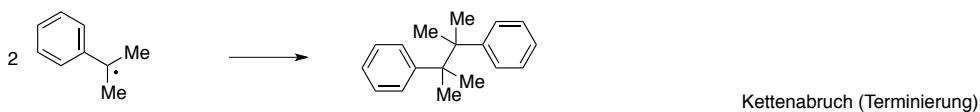
Schritt 1: Elektrophile aromatische Substitution



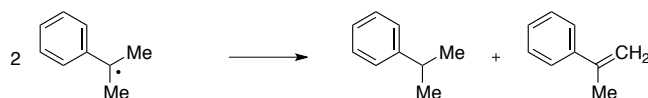
Schritt 2: Oxidation



Rekombination:

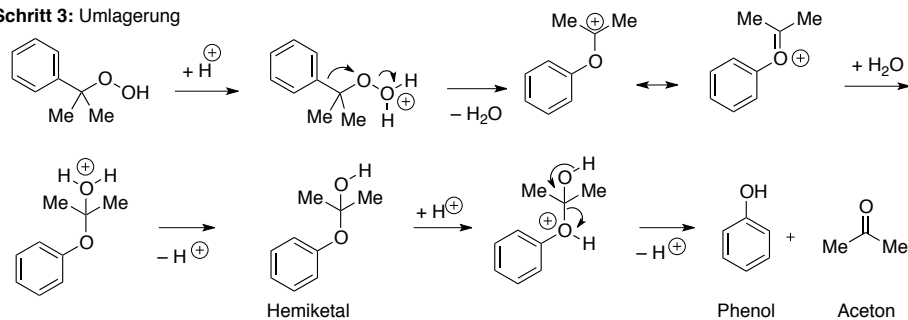


Disproportionierung:



Zusatzinfo

Schritt 3: Umlagerung



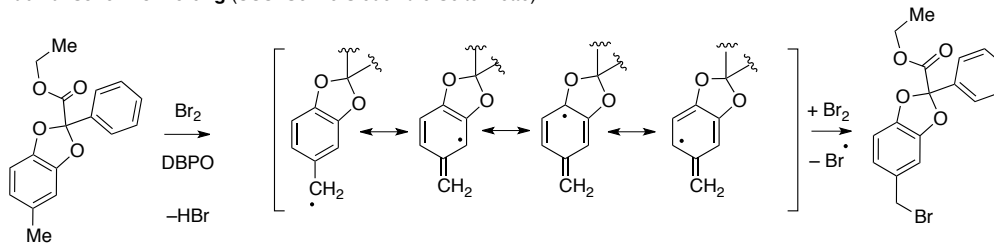
Take-Home Message

Das Hock-Phenol-Verfahren (Cumolhydroperoxid-Verfahren) ist das wichtigste Verfahren zur Synthese von Phenol. Wie verläuft eine elektrophile aromatische Substitution? Unter welchen Bedingungen reagieren Aromaten? Was bewirken Substituenten am Benzenring (+I-, -I-, +M-, -M-Effekt)? Welche Rolle spielen mesomere Grenzstrukturen? Was ist der Unterschied zwischen einer Friedel-Crafts-Alkylierung und einer Friedel-Crafts-Acylierung (Gefahr der Mehrfachalkylierung bei Alkylierungen). Wie erzeugt man die hierfür benötigten reaktiven Intermediate? Olefine und Alkohole können zum Beispiel mit Brønsted-Säuren, Säurechloride mit Lewis-Säuren (AlCl_3) aktiviert werden.

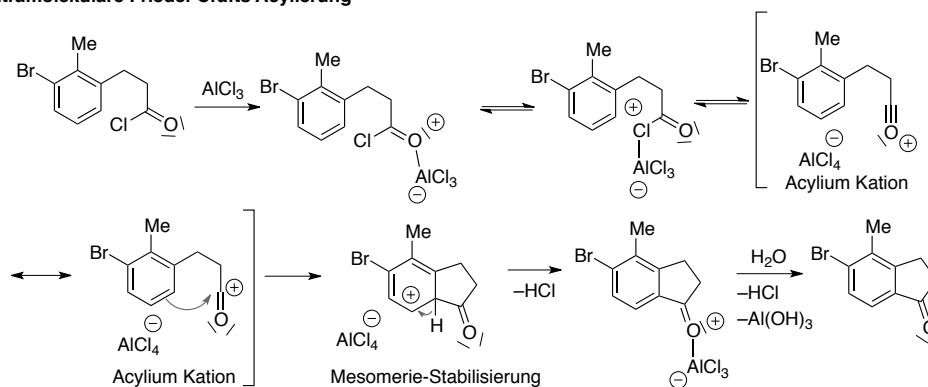
Ü2: Welche Produkte erwarten Sie bei der Umsetzung von folgenden Verbindungen mit den angegebenen Reagenzien? Geben Sie für alle Reaktionen einen detaillierten Reaktionsmechanismus an und erklären Sie die Regiochemie!

Aufgabe c: Welche Nebenprodukte sind unter großem Druck und erhöhter Temperatur bei der Umsetzung von Intermediat **A** nach **B** vorstellbar?

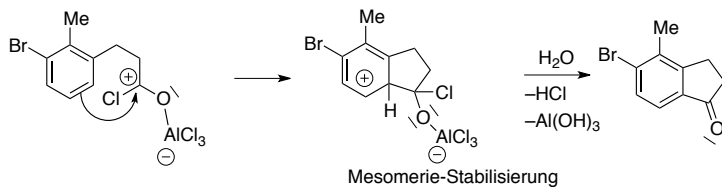
Radikalische Bromierung (SSS: Sonne Siedehitze Seitenkette)



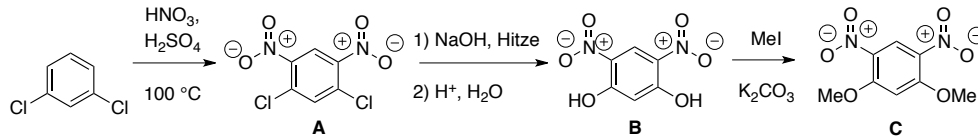
Intramolekulare Friedel-Crafts Acylierung



Alternativ:



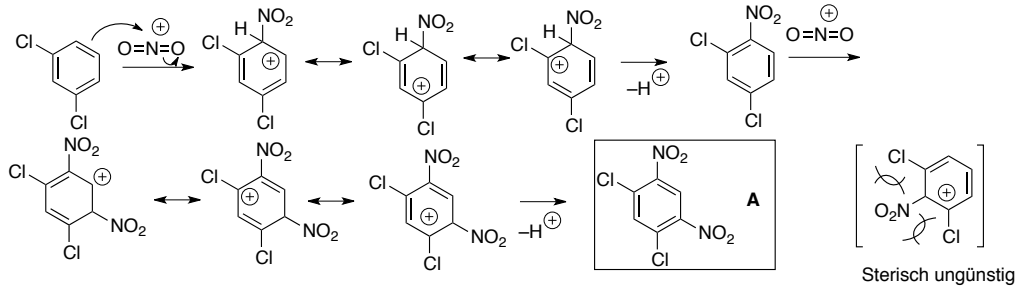
Elektrophile und nucleophile aromatische Substitution, Eliminierungs/Additions-Mechanismus, S_N2-Reaktion



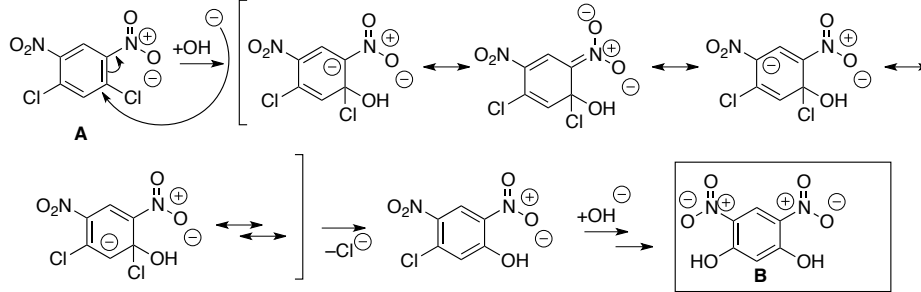
Bildung des Nitronium-Ions NO₂⁺:



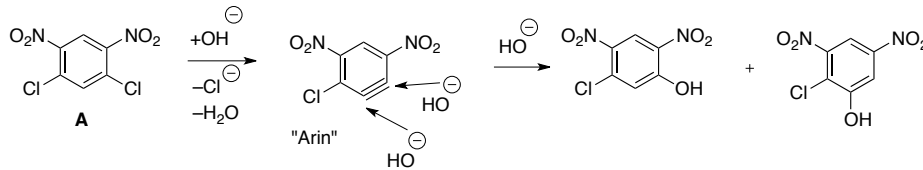
Nitrierung von Aromaten (schwach deaktivierende Substituenten)



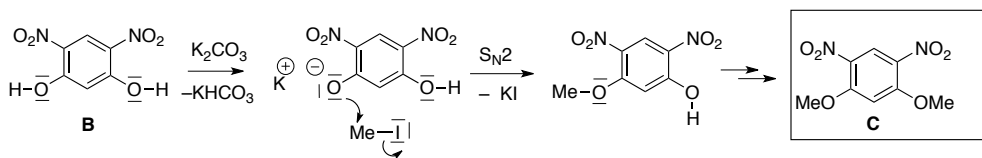
Nucleophile aromatische Substitution via Meisenheimer-Komplex



Nebenprodukt: Eliminierungs-Additions-Mechanismus



Alkylierung via S_N2



Take-Home Message

Was sind die Unterschiede zwischen einer elektrophilen und einer radikalischen aromatischen Halogenierung? Welche Substituenten sind *meta*-(-I, -M-Effekt) oder *ortho/para*-dirigierend (+I, +M, +M/-I-Effekt)?

Ortho- und para-dirigierend

Stark aktivierende Substituenten (+M-Effekt)

-O-, -NH₂, -NR₂, -OH, -OR

Schwach aktivierende Substituenten (+I-Effekt oder +M/-I-Effekt)

-Alkyl, -Phenyl

Schwach desaktivierende Substituenten (+M/-I-Effekt)

-F, -Cl, -Br, -I

meta-dirigierend

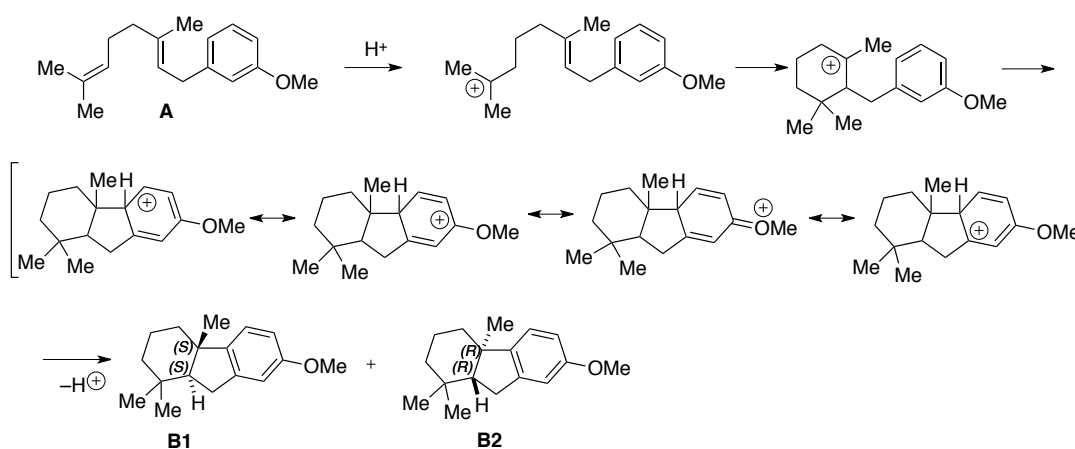
Stark desaktivierende Substituenten (-M-Effekt)

-COOR, -COOH, -CN, -NO₂

Stark desaktivierende Substituenten (-I-Effekt)

-CF₃, -NR₄⁺, -SO₃H

Zusatz Ü3: Verbindung **A** reagiert unter saurer Katalyse zu **B** (C₁₇H₂₄O). Das racemisch gebildete Produkt **B** besitzt 6 Doppelbindungs-Äquivalente (DBE, siehe Übungsblatt 4, Zusatz Ü4) und zwei asymmetrische Kohlenstoffatome, welche die gleiche absolute Konfiguration (*SS* oder *RR*) aufweisen. Bestimmen Sie die Struktur der racemischen Reaktionsprodukte und formulieren Sie einen Mechanismus für diese Umsetzung.



Take-Home Message

Reaktion von Doppelbindungen und elektrophile aromatische Substitution. Cahn-Ingold-Prelog-(CIP)-Nomenklatur und Bestimmung der absoluten Konfiguration. Wie formuliert man mesomere Grenzstrukturen?